

<p><b>2002-724574/79</b> A97 D25 E13 (A13 A14 A21 D22 E17) <b>ROTT- 2001.01.12</b></p> <p>ROTTA GMBH 2001.01.12 2001-1001294(+2001DE-1001294) (2002.07.18) C08B 37/16, A61L 9/00, B01F 17/52, B01J 20/26, 20/28</p> <p><b>Composition useful for preparing aqueous cyclodextrin treatment baths comprises a cyclodextrin and a non-clathrate-forming dispersant</b></p> <p><b>C2002-205279</b> Addnl. Data: RITTER W, DELHEY J, VOLZ W, KERR I</p>	<p>A(12-W12C) D(11-A1B2, 11-A1F, 11-B6) E(6-A3, 10-A9A, 10-A9B)</p> <p><b>ADVANTAGE</b> The composition can be used to produce aqueous baths which contain the cyclodextrin in dissolved or solubilized form at the required bath temperature and which remain stable for long periods on cooling, i.e. without crystallization of the cyclodextrin.</p> <p><b>SPECIFIC COMPOUNDS</b> The cyclodextrin is <math>\beta</math>-cyclodextrin.</p> <p><b>EXAMPLE</b> A mixture of <math>\beta</math>-cyclodextrin (50 g) and Setamol WS (RTM) naphthalenesulfonate-formaldehyde condensate (50 g) was dissolved in water (500 g) at 80°C and cooled to room temperature. The solution began to crystallize after 72-80 hours, compared with less than 1 hour in the absence of a dispersant.</p> <p><b>TECHNOLOGY FOCUS</b> Polymers - Preferred Compounds: (I) is (a) phenolsulfonate-formaldehyde and naphthalenesulfonate-</p>
<p><b>NOVELTY</b> New composition comprises a cyclodextrin and a compound (I) that acts as a dispersant for the cyclodextrin in aqueous media and does not form a clathrate with it.</p> <p><b>USE</b> Aqueous baths (claimed) containing the composition are useful for treating various products with cyclodextrins, e.g. for impregnating textiles with perfume-containing cyclodextrin clathrates or for treating products, e.g. shoes, insoles, garments or curtains, with odor-absorbing cyclodextrins.</p>	<p>DE 10101294-A+</p>

<p>formaldehyde condensates; or (b) carboxy- and/or sulfo-functional polymers, especially polyacrylic acid or a copolymer of acrylic acid and one or monomers selected from <math>\alpha,\beta</math>-unsaturated mono- and dicarboxylic acids, vinyl acetate, vinylpyrrolidone, hydroxyalkyl (meth)acrylates and styrene.</p> <p>Organic Chemistry - Preferred Compounds: (I) is surfactant(s), especially alkyl sulfates or alkylsulfonates with 8-18 carbon atoms. (9pp367DwgNo.0/3)</p>	<p>DE 10101294-A</p>
---	----------------------





①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 01 294 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 101 01 294.2  
㉔ Anmeldetag: 12. 1. 2001  
㉕ Offenlegungstag: 18. 7. 2002

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 B 37/16**  
B 01 F 17/52  
B 01 J 20/26  
B 01 J 20/28  
A 61 L 9/00

DE 101 01 294 A 1

⑦① Anmelder:  
Rotta GmbH, 68169 Mannheim, DE  
  
⑦④ Vertreter:  
Kinzebach und Kollegen, 81679 München

⑦② Erfinder:  
Ritter, Wolfgang, Dr., 67591 Offstein, DE; Delhey,  
Jürgen, Dr., 67269 Grünstadt, DE; Volz, Werner, Dr.,  
69242 Mühlhausen, DE; Kerr, Inge, 68309  
Mannheim, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Zusammensetzung zur Stabilisierung von Cyclodextrin-Flotten

⑤⑦ Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, enthaltend mindestens ein Cyclodextrin und mindestens eine Verbindung, die in wäßriger Dispersion als Dispergiermittel für das Cyclodextrin wirkt und im wesentlichen keine Einschlußverbindung mit ihm bildet. Die Zusammensetzung ermöglicht die Herstellung hochkonzentrierter Cyclodextrin-Flotten, die bei Raumtemperatur über einen längeren Zeitraum stabil bleiben. Die erfindungsgemäß verwendeten Dispergiermittel sind insbesondere Polymere mit dispergierenden Eigenschaften, die aufgrund ihrer Molekülgröße nicht in den Cyclodextrin-Gastraum aufgenommen werden können.

DE 101 01 294 A 1

THIS PAGE BLANK (35/10)

## Beschreibung

- [0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Zusammensetzung, die Cyclodextrin und ein Dispergiermittel für Cyclodextrin enthält, eine die Zusammensetzung enthaltende wäßrige Flotte, ein unter Verwendung der Zusammensetzung hergestelltes Produkt und die Verwendung des Dispergiermittels zur Herstellung einer Cyclodextrin-Dispersion.
- [0002] Cyclodextrine sind zyklische Oligosaccharide, die durch enzymatischen Abbau von Stärke gebildet werden. Die häufigsten Cyclodextrine sind  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cyclodextrine, die aus sechs, sieben bzw. acht  $\alpha$ -1,4-verknüpften Glucose-Einheiten bestehen. Da diese Glucose-Untereinheiten relativ steif sind, resultiert für die Cyclodextrin-Moleküle eine Ringstruktur mit weitgehend unveränderlichen Abmessungen. Der Innendurchmesser der Ringe beträgt etwa 570 pm für  $\alpha$ -Cyclodextrin, etwa 780 pm für  $\beta$ -Cyclodextrin und etwa 950 pm für  $\gamma$ -Cyclodextrin. Im Kristallgitter sind die Cyclodextrin-Ringe so aufeinandergeschichtet, daß sie durchgehende innermolekulare hydrophobe Kanäle bilden, in denen sie Gastmoleküle, insbesondere hydrophobe Gastmoleküle, in wechselnden Mengen bis zur Sättigung einschließen können, z. B. Gase, Alkohole, Kohlenwasserstoffe.
- [0003] Aufgrund dieser Eigenschaft, Gastmoleküle reversibel einschließen zu können, finden Cyclodextrine bereits Anwendung in der Nahrungsmittel-, Kosmetik- und pharmazeutischen Industrie sowie als stereospezifische Katalysatoren. Unter der Bezeichnung "Breeze" wurde reines  $\beta$ -Cyclodextrin außerdem als geruchsaufnehmende bzw. Duftstoffe abgebende Substanz bekannt. Mit Cyclodextrinen ausgerüstete Textilmaterialien sind in der DE-40 35 378 A und DE-198 10 951 A beschrieben.
- [0004] Nicht immer ist es möglich, Cyclodextrine in trockener Form zu verarbeiten. Vielmehr ist es häufig vorteilhaft oder erforderlich, die Cyclodextrine in gelöster Form, typischerweise in Wasser gelöst, zu verarbeiten. Cyclodextrine sind in Wasser löslich, da das Äußere der Cyclodextrin-Moleküle hydrophil ist, doch die Wasserlöslichkeit ist relativ gering. Sie beträgt für  $\beta$ -Cyclodextrin bei Raumtemperatur lediglich 18 g/l. Die Löslichkeit steigt zwar mit steigender Temperatur rasch an, doch beim Absinken der Temperatur fällt Cyclodextrin wieder aus.
- [0005] Um Cyclodextrin-Flotten höherer Konzentration stabil zu halten, muß daher dauerhaft bei Temperaturen erheblich oberhalb von Raumtemperatur gearbeitet werden. Hohe Flottentemperaturen sind wegen der erhöhten Energiekosten und der erschwerten Handhabung nachteilig und auch nicht zur Behandlung jedes Produkts geeignet. Alternativ müssen Cyclodextrinflotten durch den Zusatz von Tensiden stabilisiert werden. Die üblicherweise zur Stabilisierung von Cyclodextrin-Dispersionen verwendeten Tenside werden in hohen Mengen eingesetzt, so daß das Molverhältnis von Tensid zu Cyclodextrin  $\geq 1$  ist. Dies hat den Nachteil, daß die Tenside als unerwünschte Gastmoleküle in die Cyclodextrin-Hohlräume aufgenommen werden. Dadurch blockieren sie zum einen diese Hohlräume vollständig für die erwünschten Gastmoleküle. Zum andern sind die eingeschlossenen Tenside nicht mehr als Dispergiermittel wirksam. Produkte dieser Art sind die Handelsprodukte VPRM 0433 und 0450 der Pfersee GmbH, Augsburg, Deutschland, die  $\beta$ -Cyclodextrin und Fettsäureethoxylate enthalten.
- [0006] Die Stabilisierung von Cyclodextrin-Flotten, insbesondere  $\beta$ -Cyclodextrin-Flotten, höherer Konzentration bei Raumtemperatur über einen längeren Zeitraum war bisher nicht möglich ohne gleichzeitig die Hohlräume des Cyclodextrins zu blockieren.
- [0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine Zusammensetzung bereitzustellen, mit der eine wäßrige Cyclodextrin-Flotte hergestellt werden kann, die das Cyclodextrin bei der gewünschten Flottentemperatur gelöst bzw. solubilisiert enthält und die beim Abkühlen über einen längeren Zeitraum stabil bleibt, d. h. ohne daß es über einen längeren Zeitraum in wesentlichem Umfang zur Kristallisation des Cyclodextrins kommt.
- [0008] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe gelöst wird durch eine Zusammensetzung, die mindestens ein Cyclodextrin und mindestens eine Verbindung enthält, die in wäßriger Dispersion als Dispergiermittel für das mindestens eine Cyclodextrin wirkt und im wesentlichen keine Einschlußverbindung mit ihm bildet.
- [0009] Die erfindungsgemäß verwendeten Dispergiermittel sind Verbindungen, insbesondere polymere Verbindungen, die aufgrund ihrer Molekülgröße im wesentlichen nicht in den Gastraum des Cyclodextrins aufgenommen werden können, also im wesentlichen keine Einschlußverbindung mit Cyclodextrin bilden. "Im wesentlichen keine Einschlußverbindung" im Sinne der Erfindung bedeutet, daß weniger als etwa 15%, bevorzugt weniger als 10%, besonders bevorzugt weniger als 5%, des Cyclodextrin-Gastraums von dem Dispergiermittel blockiert werden.
- [0010] Geeignete Dispergiermittel sind insbesondere anionische, kationische nichtionische, ampholytische und zwitterionische polymere Verbindungen mit dispergierend wirkenden funktionellen Gruppen. Bevorzugt sind die folgenden polymeren Dispergiermittel:  
Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate; Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate (Tamol- und Setamol-Marken der BASF) und Ligninsulfonate;  
Carboxyl- und/oder Sulfonsäuregruppen-haltige Polymere, bevorzugt Polymere von  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-bis C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren und C<sub>4</sub> bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren. Die Mono- und Dicarbonsäuren können substituiert oder unsubstituiert sein. Besonders bevorzugt sind Polymere von Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidopropansulfonsäure.
- [0011] Copolymerisate aus zwei oder mehreren der oben genannten Säuren.
- [0012] Copolymerisate aus mindestens einer der oben genannten Säuren und mindestens einem Comonomer, wobei das Copolymerisat mindestens 10 Gew.-% mindestens einer der oben genannten Säuren enthält. Als Comonomer kommen insbesondere Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkanolen, Hydroxy-C<sub>2</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkylacrylate und -methacrylate und Styrol in Betracht.
- [0013] Vinylacetat und Vinylpyrrolidon können auch als homopolymeres Polyvinylacetat und Polyvinylpyrrolidon verwendet werden.
- [0014] Copolymere aus C<sub>2</sub>- bis C<sub>40</sub>-Olefinen und Anhydriden ungesättigter Säuren, bevorzugt Maleinsäureanhydrid.
- [0015] Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymere, bevorzugt Blockcopolymere.
- [0016] Das Molekulargewicht der polymeren Dispergiermittel liegt vorzugsweise über 2000 Dalton, bevorzugt über 3000 Dalton.

**THIS PAGE BLANK (SPT0)**

[0017] Besonders bevorzugt sind Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate, Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate und Copolymere von Acrylsäure und Maleinsäure, insbesondere mit einem Molgewicht von ca. 3000 bis 70000 Dalton (Sokalan-Marken der BASF).

[0018] Brauchbare Dispergiemittel sind außerdem niedermolekulare anionische, nichtionische, kationische, ampholytische und zwitterionische Tenside, die nicht mehr als etwa 15% des Cyclodextrin-Gastraums blockieren. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die Tenside in den unten angegebenen molaren Mengen eingesetzt werden. Geeignete Tenside sind z. B. die Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalze von C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylsulfaten, wie Natriumlaurylsulfat; C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylsulfonaten, wie Dodecylsulfonat; C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> Alkylethersulfaten; sowie C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylethoxylate; Polyoxyethylen-sorbitanester; C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylglycinate; C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyldimethylaminooxide; Betaine etc. Bevorzugt sind die Alkylsulfate und Alkylsulfonate.

[0019] Das Dispergiemittel oder Dispergiemittel-Gemisch wird mit einem gewünschten Cyclodextrin oder Cyclodextrin-Gemisch, z. B.  $\alpha$ - und/oder  $\beta$ - und/oder  $\gamma$ -Cyclodextrin, kombiniert.  $\beta$ -Cyclodextrin ist bevorzugt. Die Kombination aus Cyclodextrin-Komponente und Dispergiemittel-Komponente kann getrennt oder als fertig abgemischte Zusammensetzung vorliegen. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann weitere Komponenten enthalten, beispielsweise Cyclodextrin-Gastmoleküle, wie Duftstoffe oder Bakterizide, oder zusätzliche Stabilisatoren, Farbstoffe, Hilfsstoffe, Tenside etc. Das Verhältnis von Cyclodextrin-Komponente zu Dispergiemittel-Komponente hängt ab von dem verwendeten Cyclodextrin, von der Art des Dispergiemittels und der gewünschten Konzentration der herzustellenden Cyclodextrin-Flotte. Im allgemeinen muß der Dispergiemittel-Anteil um so höher sein, je schlechter löslich das Cyclodextrin ist und je höher die Konzentration und je niedriger die Temperatur der Cyclodextrin-Flotte sein soll. Bei Verwendung polymerer Dispergiemittel ist ein Anteil von mindestens 30 Gew.-%, insbesondere mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Dispergiemittel und Cyclodextrin, bevorzugt. Im allgemeinen verwendet man jedoch nicht mehr als 90 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 80 Gew.-%, polymeres Dispergiemittel.

[0020] Bei Verwendung eines nicht-polymeren Dispergiemittels ist ein Anteil von 0.5 bis 15 Mol-%, insbesondere 1 bis 10 Mol-%, bezogen auf Cyclodextrin, bevorzugt.

[0021] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann als Trockenmischung oder als, insbesondere wäßriges, Slurry (z. B. als Paste) vorliegen. Der Cyclodextringehalt des Slurry liegt vorzugsweise im Bereich von 15 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Slurry.

[0022] Die Zusammensetzung kann auch übliche Zusätze enthalten, z. B. Gastmoleküle für Cyclodextrin, insbesondere Duftstoffe oder Baktericide, sowie zusätzliche Stabilisatoren, Farbstoffe, Hilfsstoffe, Tenside etc.

[0023] Zur Herstellung einer wäßrigen Cyclodextrin-Flotte wird die Cyclodextrin-/Dispergiemittelzusammensetzung als Mischung oder als separate Komponenten in Wasser, insbesondere bei erhöhter Temperatur, bevorzugt bei mindestens 40°C, besonders bevorzugt bei mindestens 60°C, ganz besonders bevorzugt bei mindestens 80°C gelöst. Beim Abkühlen der Flotte auf eine niedrigere Temperatur, bevorzugt auf Raumtemperatur, bleibt die Flotte über einen längeren Zeitraum stabil. Ein längerer Zeitraum im Sinne der Erfindung beträgt mindestens fünf Stunden, bevorzugt mindestens 24 Stunden, besonders bevorzugt mindestens 70 Stunden.

[0024] Die Konzentration der Flotte an Cyclodextrin beträgt bevorzugt mindestens 5 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flotte. Unter besonders günstigen Bedingungen sind auch Cyclodextrin-Konzentrationen in der Flotte bis zu 15 Gew.-% oder sogar bis zu 30 Gew.-% über einen längeren Zeitraum bei Raumtemperatur stabil zu halten.

[0025] Der Flotte können vor, nach oder gleichzeitig mit der Zugabe der Cyclodextrin-/Dispergiemittelzusammensetzung weitere Komponenten zugesetzt werden, z. B. Gastmoleküle für Cyclodextrin., insbesondere Duftstoffe oder Baktericide, sowie zusätzliche Stabilisatoren, Farbstoffe, Hilfsstoffe, Tenside etc.

[0026] Mit der wäßrigen Flotte können verschiedenartige Produkte mit Cyclodextrinen behandelt werden. Beispielsweise können Textilien mit Duftstoffe enthaltendem Cyclodextrin imprägniert werden und auf diese Weise dauerhaft "Frischeduft" verströmen. Umgekehrt können unangenehme und/oder belästigende Gerüche aufgenommen werden, wenn Gegenstände mit Cyclodextrinen imprägniert wird, die keine Gastmoleküle enthalten. Ein Beispiel für derartige Gegenstände sind Schuhe, Einlegesohlen, Kleidungsstücke oder Gardinen.

[0027] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung erlaubt die Herstellung und Verwendung einer Flotte, die das Cyclodextrin in einer Konzentration enthält, die höher ist als es der Löslichkeit des Cyclodextrins bei der gewünschten Temperatur entspricht. Dadurch ist es möglich, die Behandlung der erwähnten Produkte auch bei Temperaturen vorzunehmen, bei denen das Cyclodextrin ohne Dispergiemittel auskristallisieren würde.

[0028] Ein besonderer Vorteil der Cyclodextrine liegt darin, daß die Moleküle an der Ringaußenseite chemisch leicht modifizierbar sind. Die Haftungseigenschaften können daher an das zu behandelnde Produkt angepaßt werden, siehe DE-40 35 378 A, auf deren Inhalt in vollem Umfang Bezug genommen wird.

[0029] Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne sie zu begrenzen.

#### Beispiele

[0030] 50 g  $\beta$ -Cyclodextrin werden mit 50 g Setamol WS (Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat, BASF) zu einem homogenen Pulverprodukt vermischt.

[0031] 100 g dieses Produkts werden bei 80°C in 500 g Wasser (Anteil  $\beta$ -Cyclodextrin 10 Gew.-%) gelöst. Zum Vergleich wird eine Lösung von reinem  $\beta$ -Cyclodextrin in Wasser mit 10 Gew.-% bei 80°C hergestellt.

[0032] Beide Flotten läßt man auf Raumtemperatur abkühlen. Hierbei stellt man fest, daß ohne Dispergiemittelzusatz das  $\beta$ -Cyclodextrin in weniger als einer Stunde noch während des Abkühlvorgangs zu einem großen Teil auskristallisiert und die Lösung damit zur Verarbeitung unbrauchbar ist. Demgegenüber ist bei der Lösung mit Setamol WS erst nach 72-80 Stunden eine beginnende Kristallisation zu beobachten.

[0033] Bei allen weiteren Beispielen wird analog verfahren.

[0034] Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 3 zusammengefaßt. Die Ergebnisse bei Verwendung von Setamol WS

**THIS PAGE BLANK (03210)**

und Sokalan CP 10S sind außerdem in den Fig. 2 und 3 graphisch dargestellt.

[0035] Es zeigen

[0036] Fig. 1 die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von  $\beta$ -Cyclodextrin in Wasser

[0037] Fig. 2 ein Balkendiagramm, das die Stabilisierung von  $\beta$ -Cyclodextrin-Flotten verschiedener Cyclodextrin-Konzentration mit Setamol WS in verschiedener Konzentration zeigt

[0038] Fig. 3 ein Balkendiagramm, das die Stabilisierung mit Sokalan CP 10S von  $\beta$ -Cyclodextrin-Flotten verschiedener Cyclodextrin-Konzentration und verschiedener Dispergiermittel-Konzentration zeigt.

[0039] Wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, beträgt die Löslichkeit von  $\beta$ -Cyclodextrin in Wasser lediglich ca. 18 g/l bei Raumtemperatur. Es sind daher bei Raumtemperatur keine Flotten mit akzeptabler Cyclodextrin-Konzentration herstellbar. Bei Temperaturerhöhung steigt die Löslichkeit des  $\beta$ -Cyclodextrin deutlich an. Um beispielsweise eine 15%-ige Flotte von  $\beta$ -Cyclodextrin in Wasser herzustellen, muß auf 72°C erhitzt werden. Sinkt die Temperatur unter diesen Wert, kristallisiert das  $\beta$ -Cyclodextrin jedoch wieder aus.

[0040] Ein völlig anderes Verhalten zeigt sich, wenn die  $\beta$ -Cyclodextrin-Flotten mit erfindungsgemäßen Dispergiermitteln stabilisiert werden.

[0041] Fig. 2 zeigt die Stabilisierung von bei 80°C hergestellten  $\beta$ -Cyclodextrin-Flotten mit Setamol WS, einem Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat. Eine wäßrige Flotte, die  $\beta$ -Cyclodextrin und Setamol WS im Gewichtsverhältnis 67 : 33 enthält, bleibt bei Raumtemperatur bei einer Cyclodextrin-Konzentration von 5% und 10% jeweils acht bis 24 Stunden stabil, bei einer Cyclodextrin-Konzentration von 15% immerhin noch zwei Stunden und bei 30% eine Stunde. Bei einer Erhöhung des Dispergiermittel-Anteils auf 50 Teile Setamol WS bleibt eine 5%ige wäßrige Flotte mehr als 128 Stunden, und 10%-ige bzw. 15%-ige Flotten bleiben 72 bis 80 Stunden stabil.

[0042] Ein ähnlich gutes Ergebnis wird für 5%-ige und 10%-ige wäßrige  $\beta$ -Cyclodextrin-Flotten erhalten, die bei 60°C hergestellt werden. Bei einer Konzentration von 15% oder mehr kann die Stabilisierung nicht bestimmt werden, da die erforderliche Cyclodextrin-Menge bei 60°C nicht vollständig gelöst werden kann.

[0043] Zum Vergleich:  $\beta$ -Cyclodextrin-Flotten ohne erfindungsgemäße Stabilisierung sind maximal zwei Stunden stabil (Flottenherstellung bei 80°C, Cyclodextrin-Konzentration 5%) bis die Flotte durch Kristallisation unbrauchbar wird.

[0044] Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

TABELLE 1

Cyclodextrin (CD) stabilisiert mit Setamol WS (Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat)

Gewichtsverhältnis CD : Setamol WS	Temperatur der Flottenherstellung	Zeit (in Stunden) bis Flotte bei Raumtemperatur durch Kristallisation unbrauchbar bei einer Cyclodextrin- konzentration in der Flotte von			
		5 %	10%	15%	30%
67 : 33	60°C	8-24	8	--	--
	80°C	8-24	8-24	2	1 (viskos)
50 : 50	60°C	> 128	72-80	--	--
	80°C	> 128	72-80	72-80	0 (sandig)
100 : 0	60°C	1	0,5-1	--	--
	80°C	2	1	0	0

[0045] Fig. 3 zeigt die Stabilisierung von bei 80°C hergestellten  $\beta$ -Cyclodextrin-Flotten mit Sokalan CP 10S, einem 1 : 1-Copolymer von Acrylsäure und Maleinsäure, MG 4000 Dalton. Bei einem Gewichtsverhältnis von 43 Teilen Cyclodextrin und 57 Teilen Sokalan CP 10S (als 50%-ige wäßrige Lösung) sind Flotten mit einer Cyclodextrin-Konzentration von 5% bei Raumtemperatur 70 bis 80 Stunden stabil, und Flotten mit einer Cyclodextrin-Konzentration von 10% 32 Stunden stabil. Das selbe Ergebnis ergibt sich für bei 60°C hergestellte Flotten.

[0046] Bei einem Gewichtsverhältnis von 20 Teilen Cyclodextrin und 80 Teilen Sokalan CP 10S ergeben sich für die 5%ige Cyclodextrin-Flotte eine Stabilitätszeit von 70 bis 80 Stunden und für die 10%-ige Cyclodextrin-Flotte eine Stabilitätszeit von 24 Stunden, sowohl bei einer Herstellung bei 60°C als auch bei einer Herstellung bei 80°C. Flotten mit einer Cyclodextrin-Konzentration von 15% lassen sich, bei 80°C hergestellt, mit 57 Teilen Sokalan CP 10S stabilisieren (acht Stunden bis zur Unbrauchbarkeit der Flotte durch Kristallisation).

[0047] Die Erlebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

**THIS PAGE BLANK (USP 34)**

# DE 101 01 294 A 1

TABELLE 2

Cyclodextrin (CD) stabilisiert mit Sokalan CP 10S<sup>1)</sup> (Copolymer aus Acrylsäure und Maleinsäureanhydrid; Molekulargewicht 4000 D)

Gewichtsverhältnis CD : Sokalan	Temperatur der Flottenherstellung	Zeit (in Stunden) bis Flotte bei Raumtemperatur durch Kristallisation unbrauchbar bei einer Cyclodextrin- konzentration in der Flotte von			
		5 %	10%	15%	30%
43 : 57	60°C	70-80	32	--	--
	80°C	70-80	32	8	0 (viskos)
20 : 80	60°C	70-80	24	--	--
	80°C	70-80	24	0 (viskos)	--
100 : 0	60°C	1	0,5-1	--	--
	80°C	2	1	0	0

<sup>1)</sup> als 50 %-ige wäßrige Lösung

[0048] Tabelle 3 zeigt unter den selben Bedingungen hergestellte  $\beta$ -Cyclodextrin-Flotten, die mit anionischen Tensiden stabilisiert wurden, welche bezogen auf Cyclodextrin, in molarem Unterschuß eingesetzt werden und daher nur partiell die Cyclodextrin-Gasträume blockieren. Die verwendeten Tenside waren Texapon K12 (Natrium-Laurylsulfat) und Lutensit A-LBS (Dodecylbenzolsulfonsäure). In beiden Fällen ergab sich eine partielle Blockierung der Cyclodextrin-Kavität mit anionischem Tensid von etwa 10 Mol-%. Auch diese Tenside waren in der Lage, Cyclodextrinflotten zu stabilisieren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 enthalten.

TABELLE 3

Cyclodextrin stabilisiert mit Texapon K12 (Natriumlaurylsulfat) oder Lutensit A-LBS (Dodecylbenzolsulfonsäure-Na-Salz)

Gewichtsverhältnis CD : Texapon bzw. Lutensit	Temperatur der Flottenherstellung	Zeit (in Stunden) bis Flotte bei Raum- temperatur durch Kristallisation in un- brauchbar bei einer Cyclodextrin- konzentration in der Flotte von	
		5 %	10%
40 : 1 (Texapon)	60°C	8	2
	80°C	8	3
40 : 1,2 (Lutensit)	60°C	8	6
	80°C	8	6
100 : 0	60°C	1	0.5-1
	80°C	2	1

**THIS PAGE BLANK (USE)**

[0049] Die Versuche zeigen deutlich, daß die erfindungsgemäß stabilisierten Cyclodextrin-Flotten eine erheblich verbesserte Stabilität und damit verlängerte Brauchbarkeitsdauer besitzen.

## Patentansprüche

1. Zusammensetzung, enthaltend mindestens ein Cyclodextrin und mindestens eine Verbindung, die in wäßriger Dispersion als Dispergiermittel für das Cyclodextrin wirkt und im wesentlichen keine Einschlußverbindung mit ihm bildet.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Cyclodextrin  $\beta$ -Cyclodextrin ist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel ein polymeres Dispergiermittel ist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel ein Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat und/oder ein Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat ist.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel ein Carboxyl- und/oder Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer ist.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel Polyacrylsäure oder ein Copolymer davon mit mindestens einem Monomer ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus  $\alpha, \beta$ -ethylenisch ungesättigten  $C_4$ - bis  $C_8$ -Monocarbonsäuren und  $C_4$  bis  $C_8$ -Dicarbonsäuren, Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Hydroxy- $C_2$  bis  $C_4$  alkylacrylaten, Hydroxy- $C_2$  bis  $C_4$ -alkylmethacrylaten und Styrol.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel ein niedermolekulares, anionisches, nichtionisches, kationisches, ampholytisches oder zwitterionisches Tensid ist, welches in molarem Unterschluß, bezogen auf Cyclodextrin, vorhanden ist.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel ein  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkylsulfat oder  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkylsulfonat ist.
9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Form eines Pulvers oder eines Slurrys vorliegt.
10. Wäßrige Flotte, enthaltend eine Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.
11. Verwendung einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 oder der wäßrigen Flotte gemäß Anspruch 10 zur Behandlung von Gegenständen mit einem Cyclodextrin.
12. Verwendung einer Verbindung, die in wäßriger Dispersion als Dispergiermittel für ein Cyclodextrin wirkt und im wesentlichen keine Einschlußverbindung mit dem Cyclodextrin bildet, zur Herstellung und/oder Stabilisierung einer wäßrigen Cyclodextrin-Dispersion.

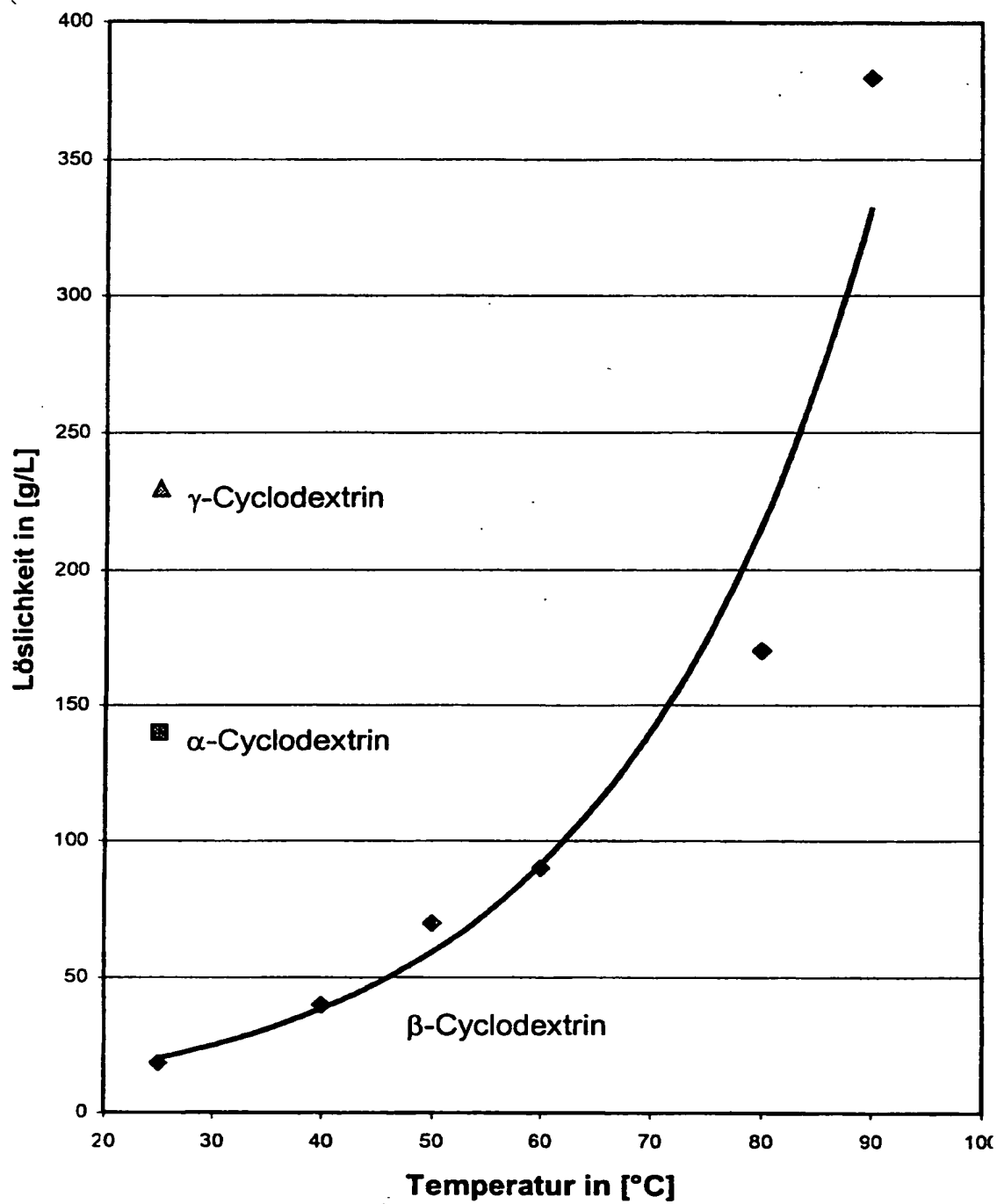
---

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

---

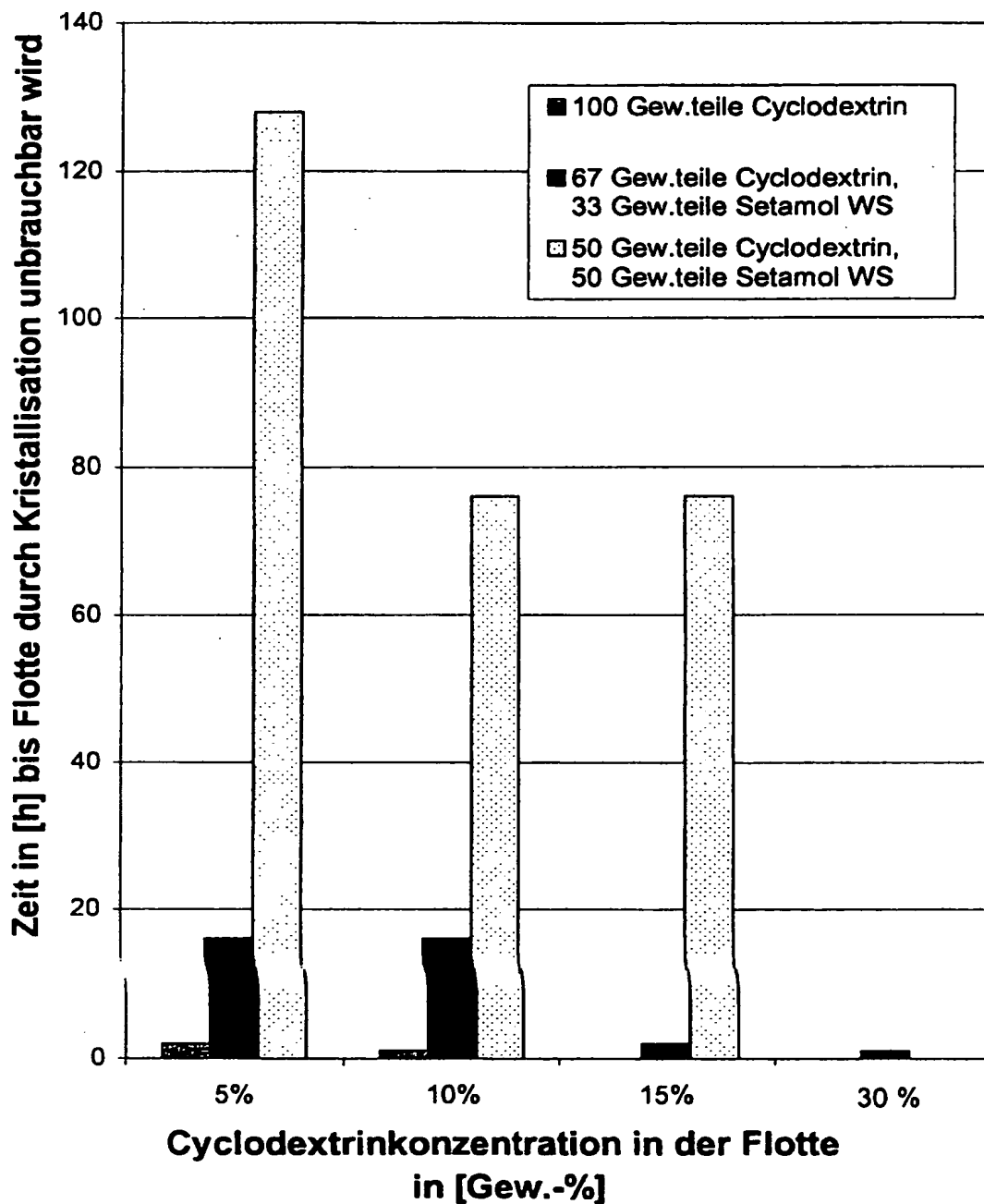
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

FIGUR 1



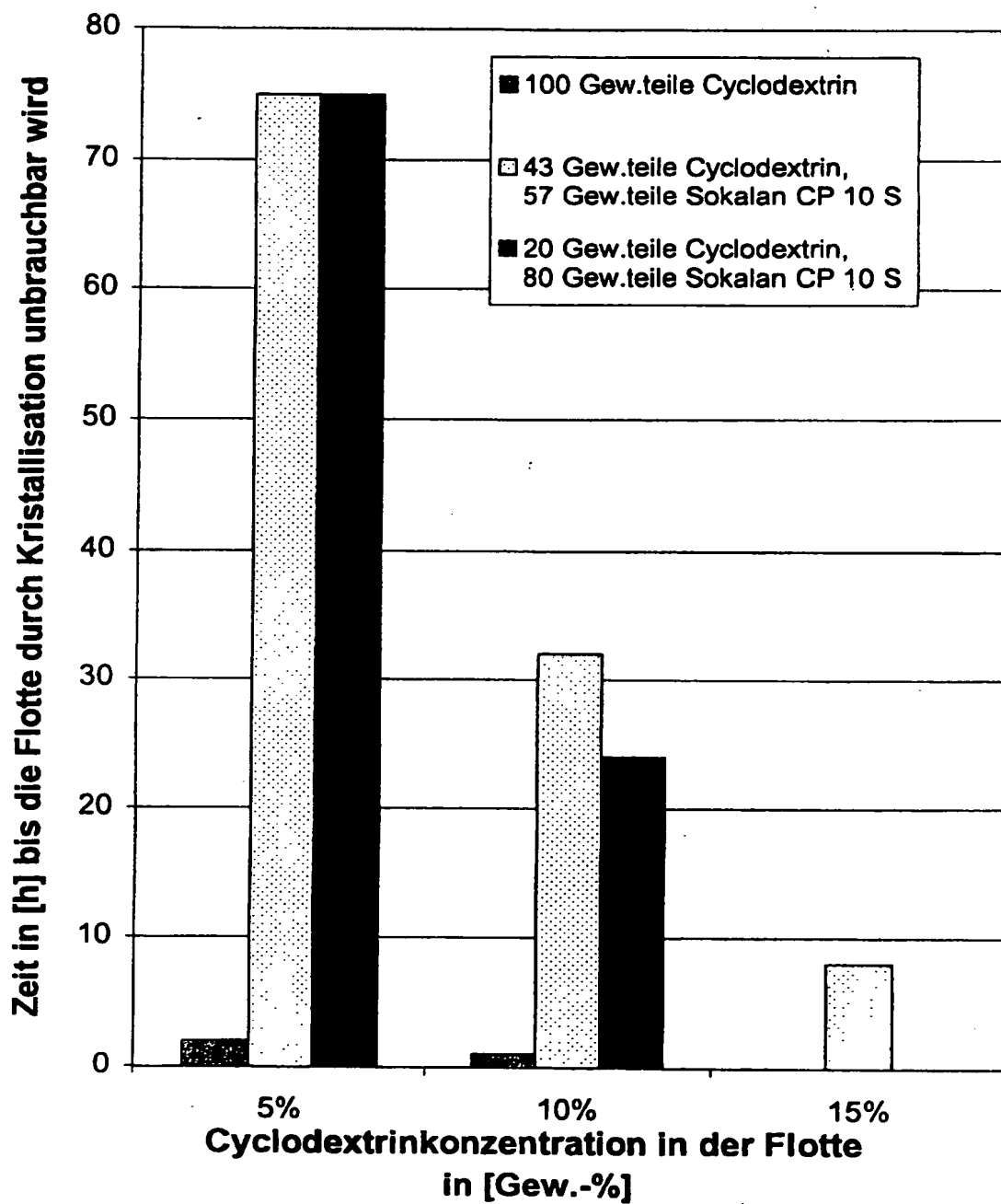
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

FIGUR 2





FIGUR 3



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**